

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 815.086

N° 1.253.947

Classification internationale : B 01 j — C 07 c

Catalyseurs d'hydrogénation sélective et procédé d'hydrogénation.

Société dite : THE DOW CHEMICAL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 7 janvier 1960, à 16^h 18^m, à Paris.

Délivré le 9 janvier 1961.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention se rapporte à des procédés d'hydrogénation sélective en phase vapeur et à des catalyseurs au cuivre utiles dans ces procédés.

On connaît déjà des catalyseurs formés d'une grande proportion de cuivre finement divisé et d'une proportion faible d'un autre métal finement divisé qui constitue également un catalyseur d'hydrogénation, ces catalyseurs étant placés sur un support constitué par une matière inerte à base de silice. Le constituant métallique de ces catalyseurs comprend essentiellement du cuivre et des proportions notables d'un métal tel que Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Mo, Ag et Cd ou leurs mélanges. Des supports utilisés dans ces catalyseurs sont du type à base de silice et à faible surface de contact, environ 5 m²/g.

On a constaté que ces catalyseurs ont une valeur limitée parce qu'on ne peut les utiliser pour des hydrogénations sélectives en phase vapeur qu'avec des vitesses volumétriques faibles, de 150 à 200 heures réciproques (température et pression normales) qui sont actuellement peu intéressantes au point de vue industriel, à des températures comprises entre 100° et 250 °C. Leur surface de contact catalytiquement active correspond à moins de 0,1 cm³ de CO absorbé chimiquement par gramme de catalyseur.

La présente invention vise des catalyseurs nouveaux et perfectionnés qui peuvent activer et catalyser l'hydrogénation sélective de l'acétylène et/ou d'acétylènes substitués en présence de dioléfines et/ou de monooléfines, ou de dioléfines en présence de monooléfines, à des vitesses volumétriques considérablement plus élevées. Les catalyseurs contenant un métal activé finement dispersé dans un support minéral sont caractérisés par le fait que le métal activé est du cuivre sensiblement pur et que le support minéral est un support dont la surface de contact est exceptionnellement élevée et qui n'a pas tendance à provoquer la polymérisation des

acétylènes substitués et/ou des dioléfines. On obtient le degré maximum d'activité et de sélectivité si le métal activé est du cuivre d'une pureté de 99,9 à 99,999 %. Le catalyseur peut contenir, en plus, une très petite quantité, de préférence ne dépassant pas 0,1 %, de métaux tels que Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir ou Pt, sur la base du poids total du métal activé.

Les vitesses volumétriques maximum sont possibles avec les catalyseurs dans lesquels le support est un produit dont la surface de contact interne est comprise entre 25 et 300 m²/g. Des supports remplissant les conditions de la présente invention de façon parfaite sont l'alumine gamma activée et/ou l'alumine kappa activée. Les résultats les plus satisfaisants sont généralement obtenus si le catalyseur contient entre environ 5 et 20 % en poids de métal activé, sur la base du poids total du catalyseur.

Le procédé préféré de fabrication des catalyseurs de la présente invention consiste à incorporer un sel cuivrique et, si on le désire, un sel d'au moins l'un des métaux promoteurs tels que Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir ou Pt dans un support constitué par de l'alumine gamma ou kappa activée, par exemple par immersion du support dans une solution du ou des sels et par conversion ultérieure des sels en leurs oxydes et réduction des oxydes en métal. Les sels peuvent être facilement convertis en oxydes par chauffage du support séché contenant les sels jusqu'à une température comprise entre environ 350° et 550 °C. Les oxydes peuvent avantageusement être réduits par de l'hydrogène, de préférence en présence d'un diluant comme de la vapeur d'eau ou de l'azote, à une température comprise entre environ 250° et 350 °C.

Les catalyseurs de la présente invention conviennent particulièrement bien pour activer et rendre possible l'hydrogénation sélective d'acétylènes et/ou d'acétylènes substitués et/ou de dioléfines en pré-

sence de monooléfines ou d'acétylènes et/ou d'acétylènes substitués en présence de dioléfinés, en faisant réagir ces acétylènes et/ou ces dioléfinés avec de l'hydrogène à des températures élevées et en présence des catalyseurs de la présente invention. On a constaté que le procédé d'hydrogénation sélective de l'invention est particulièrement efficace avec des dioléfinés et/ou des monooléfines contenant 3 ou 4 atomes de carbone et avec des acétylènes substitués comme le vinylacétylène et l'éthylacétylène. On effectue avantageusement l'hydrogénation entre 140° et 200 °C. Il est en outre intéressant d'utiliser l'hydrogène en une quantité correspondant sensiblement à la quantité théorique nécessaire pour hydrogéner les impuretés en oléfines.

On a constaté que le nouveau catalyseur au cuivre de la présente invention est exceptionnellement utile pour l'hydrogénation sélective de vapeurs mixtes d'hydrocarbures en C_4 ou C_3 contenant des 1,3-dioléfines, des 1,2-dioléfines, de l'acétylène et ses homologues, du vinylacétylène, du propadiène et du propylène ou des butènes. Les catalyseurs sont de préférence placés sur un support à l'alumine ayant une grande surface de contact (50 à 300 m^2/g), c'est-à-dire des alumines gamma ou kappa activées ou leurs mélanges, ce qui donne un catalyseur ayant une surface de contact catalytiquement active correspondant à au moins 1 cm^3 de CO absorbé chimiquement par gramme de catalyseur.

On prépare généralement le catalyseur de manière qu'il contienne, quand il est fini, d'environ 5 à 20 % en poids de métaux mixtes, mais on peut utiliser des proportions plus grandes ou moins grandes. Ces catalyseurs permettent maintenant l'utilisation de vitesses volumétriques de 500 h^{-1} ou plus, qui offrent un intérêt industriel.

On prépare ordinairement le catalyseur déposé sur un support en immergeant l'alumine de support dans une solution aqueuse des sels des métaux dont le catalyseur doit être constitué, puis en enlevant et en séchant l'alumine de support, en la chauffant à l'air pour convertir les sels métalliques en leurs oxydes correspondants et en réduisant ces derniers par de l'hydrogène. Le grillage des sels métalliques pour les convertir en leurs oxydes est habituellement exécuté entre 350 et 550 °C, de préférence à environ 400 °C, mais on peut procéder à ce grillage à des températures un peu plus basses ou plus élevées. La réduction des oxydes métalliques est mise en œuvre en dessous de 550 °C et habituellement entre 250° et 350 °C. La réduction peut également être exécutée à une température un peu plus élevée ou plus basse. On peut aussi faire appel à d'autres procédés pour former un dépôt de métaux finement divisés et intimement mélangés sur le support d'alumine. Des imprégnations multiples des alumines avec les solutions de sels métalliques

sont utilisées avantageusement pour donner des charges supérieures de métal.

Les nouveaux catalyseurs sont utilisés avantageusement pour la purification des matières de charge contenant du 1,3-butadiène, pour la préparation de matières de charge contenant du butène en vue de l'alkylation et pour la préparation de propylène de la qualité convenant pour la polymérisation.

Lors de la purification d'une matière de charge constituée par du 1,3-butadiène en commençant avec des hydrocarbures en C_4 contenant du 1,3-butadiène, du 1,2-butadiène, des butènes, des hydrocarbures acétyléniques comme le vinylacétylène, il est maintenant possible de réduire la teneur en hydrocarbures acétyléniques à moins de 100 parties par million et même à une valeur nulle, à volonté. Ces impuretés ainsi que d'autres impuretés constituées par des hydrocarbures poly- non saturés sont hydrogénés en présence des catalyseurs nouveaux pour former des oléfines dont on sépare de manière connue le 1,3-butadiène désiré (qui n'est pas hydrogéné au cours de la réaction sélective). De manière similaire, des matières de charge constituées par du butène, désirées pour l'alkylation dans l'industrie du pétrole, peuvent être préparées dans un procédé en une seule phase dans lequel on hydrogène de l'acétylène et ses homologues, le vinylacétylène, le 1,2-butadiène et des impuretés analogues, en présence des catalyseurs nouveaux, pour former des butènes. En outre, les matières de charge constituées par du propylène qui contiennent du propadiène et du méthyl acétylène comme impuretés peuvent être hydrogénées de façon similaire pour transformer les impuretés en propylène, afin d'obtenir une proportion de propylène appropriée pour fabriquer du polypropylène.

Dans la pratique, on procède aux hydrogénations sélectives désirées en faisant passer les matières de charge indiquées et équivalentes, en même temps qu'environ 10 à 100 % d'hydrogène en excès (par rapport à la quantité stoechiométrique d'hydrogène nécessaire pour convertir les hydrocarbures fortement non saturés en hydrocarbures oléfiniques) sur les catalyseurs conformes à la présente invention, à une vitesse volumétrique comprise entre 400 et 600 h^{-1} et à une température de réaction comprise entre 140° et 200 °C, sous une pression comprise entre 1 et 10 atmosphères. Le butène et le propène servant de matières de charge, s'ils ont été hydrogénés pour éliminer les impuretés dioléfiniques et acétyléniques, sont utiles tels quels après l'hydrogénation. Une matière de charge dont on désire récupérer le 1,3-butadiène est soumise à une extraction ou une distillation qui permettent de recueillir le 1,3-butadiène purifié, après l'hydrogénation sélective d'une charge brute en C_4 contenant du 1,3-butadiène et des impuretés acétyléniques et dioléfiniques. On peut régénérer les

catalyseurs souillés ou empoisonnés en faisant passer de l'air ou un mélange de vapeur d'eau et d'air sur les catalyseurs pendant qu'ils sont chauffés entre 400° et 600 °C. Ensuite, les oxydes métalliques qui ont été formés sont réduits par de l'hydrogène, comme indiqué précédemment.

Les exemples non limitatifs ci-après illustrent des modes de mise en œuvre particuliers de la présente invention :

Exemple 1. Préparation du catalyseur. — On prépare de la manière suivante un catalyseur comprenant 99,9 % en poids de Cu et 0,1 % de Ni sous forme finement divisée sur un support constitué par de l'alumine gamma (5 % de métal actif, 95 % de support) :

On prépare une solution en dissolvant tout en mélangeant 480 g d'acétate cuivrique monohydraté et 0,48 g d'acétate de nickel tétrahydraté dans de l'hydroxyde d'ammonium concentré pris en quantité suffisante pour donner 1 litre de solution. On sèche les agglomérés d'alumine gamma (dimensions des particules de 2,38 à 6,35 mm, surface de contact de 200 m²/g) pendant plusieurs heures à 200 °C pour éliminer la majeure partie de l'eau absorbée, puis on les refroidit dans une atmosphère sèche. On les imprègne ensuite d'une solution ammoniacale cuivre-acétate de nickel dans un mélangeur propre et sec, dans une proportion de 320 cm³ de solution par kg d'alumine. On sèche l'alumine imprégnée à 100°-120 °C pour éliminer l'eau et les vapeurs d'ammoniaque. On fait griller le catalyseur sec à 300°-350 °C pour décomposer les acétates en oxydes. On évite la calcination en faisant recirculer un gaz inerte. On peut également utiliser à cet effet une dilution par l'azote. On emmagasine avantageusement le catalyseur grillé et refroidi dans des sacs en fibres enduites de polyéthylènes ou des emballages analogues avant de l'utiliser. On chauffe le catalyseur avec de la vapeur d'eau à 280 °C et on le réduit avec H₂ en présence de vapeur d'eau pour maintenir la température de réduction à 290 °C.

Exemple 2. Hydrogénation sélective d'hydrocarbures acétyléniques contenus dans un mélange d'hydrocarbures en C₄. — On dose sous une pression constante une quantité d'hydrocarbures gazeux en C₄ (contenant de l'hydrogène, de l'éthane, du propylène, de l'anhydride carbonique, du vinylacétylène, du 1,3-butadiène, du butène-1, du butène-2, de l'isobutène, du n-butane et de l'isobutane dans les proportions indiquées ci-dessous) et de l'hydrogène, puis on les combine et on les fait passer à travers un lit d'acétate de plomb basique pour éliminer les sulfures acides. Pendant la majeure partie de l'opération, on fait barboter les gaz à travers de l'eau à la température ambiante et on les fait passer dans un lit de catalyseur (95 % en poids d'alumine kappa et 5 % en poids de cuivre

contenant 0,01 % de nickel et 0,01 % de fer) contenu dans un tube de verre de 10 cm de longueur et de 12 mm de diamètre interne comportant des tubulures en verre de 10 cm de longueur à chaque extrémité avec des raccords en verre dépoli. Le tube de catalyseur est logé dans un four cylindrique d'environ 20 cm de long dont la température est maintenue constante au moyen d'un dispositif de contrôle électronique. On mesure par conductibilité thermique les concentrations relatives en hydrogène dans les gaz sortant du réacteur. On calcule qualitativement les alpha-acétylènes en faisant barboter le gaz sortant dans une petite quantité d'une solution alcaline de nitrate d'argent contenant un indicateur dont la couleur change quand il se forme un acide par suite de la production d'acétylures d'argent, ou bien on les calcule quantitativement en condensant un échantillon de 10 à 20 g du gaz dans un siphon froid, en pesant et en faisant ensuite barboter dans 50 cm³ de la solution de nitrate d'argent qu'on tire ensuite. On mesure les traces de butadiène (0 à 100 parties par million) contenues dans le courant riche en butène par absorption de l'ultra-violet. On obtient le bilan des constituants en prélevant simultanément des échantillons du courant avant et après le réacteur, échantillons qu'on analyse par spectrographie de masse. Les données relatives à cet essai sont les suivantes :

Temps	Température	Observations
	°C	
0.....	171	Pas de vinylacétylène dans le produit.
8 mn.....	160	Idem.
17 mn.....	140	Idem.
37 mn.....	130	Idem.
49 mn.....	120	Un peu de vinylacétylène dans le produit (environ 100 parties par millions).
1 h 7 mn.....	155	Pas de vinylacétylène dans le produit.
4 h 2 mn.....	150	Idem.
5 h 27 mn.....	150	Idem.
5 h 32 mn.....	150	Idem.
5 h 44 mn.....	150	Addition de 75 cm ³ de N ₂ à la charge pour augmenter la vitesse volumétrique. Trace de α-acétylènes qui passent.
5 h 44 mn.....	150	Pas de N ₂ . Pas d'acétylènes dans le produit.
13 h 52 mn.....	150	Pas d'acétylènes dans le produit.
14 h 34 mn.....	150	Échantillons de gaz prélevés dans la charge et le produit.
18 h 4 mn.....	150	Pas d'acétylènes dans le produit.

[1.253.947]

Composition du catalyseur :

95 % en poids d'alumine kappa,
5 % en poids de Cu contenant 0,01 % de Ni et
0,01 % de Fe ;

Poids de catalyseur réduit :

19,2625 g (dimensions des particules de 0,84 à
2,38 mm,

15,3 cm³ de CO absorbé chimiquement par
100 cm³ de catalyseur).

Débit des courants hydrocarbures en C₄ :

120 cm³/mn (25 °C, 1 atm.).

Débit de H₂ :

3 cm³/mn (25 °C, 1 atm.).

(Voir tableau, page précédente)

Une analyse de la charge et des produits gazeux
après 45 heures 7 minutes d'essai donne les résul-
tats suivants :

	Charge	Produit
	Vol. %	Vol. %
H ₂	3,3	0,7
C ₂ H ₆	0,9	1,0
Propylène	0,3	0,3
CO ₂	0,4	0,5
Vinylacétylène	1,1 *	0,009 (par titration)
1,3-butadiène	42,3	42,5
Butène-1	18,6	20,9
Butène-2	9,1	8,5
Isobutène	14,1	15,2
n-butane	8,7	9,1
Isobutane	1,4	1,4

* 1,3: par titration des α-acétylènes.

*Exemple 3. Hydrogénation sélective des hydrocar-
bures acétyléniques dans un mélange d'hydrocar-
bures en C₄. — On répète le procédé de l'exemple 2
dans les conditions suivantes :*

Composition du catalyseur :

95,1 % en poids d'alumine activée,

4,9 % en poids de Cu contenant 0,077 % de Ni.

Poids du catalyseur réduit :

13,5g.

Débit des hydrocarbures en C₄ :

120 cm³/mn (25 °C, 1 atm.).

Débit de H₂ :

Environ 1 cm³/mn (25 °C, 1 atm.).

(Voir tableau, colonne ci-contre)

L'analyse des échantillons indiqués donne les
résultats suivants :

(Voir tableau page suivante)

— 4 —

Temps	Tempé- rature °C	Observations
0	35	—
10 mn	35	Il ne passe pas d'acétylènes.
20 mn	35	Idem.
50 mn	35	Il passe un peu d'acétylènes.
1 h 20 mn	68	Idem.
1 h 40 mn	120	Idem.
1 h 47 mn	145	Il ne passe pas d'acétylènes.
2 h 45 mn	144	Idem.
2 h 55 mn	141	Idem.
3 h 15 mn	141	Spectrographie de masse d'échantillons prélevés : charge 924, produit 925.
8 h 5 mn	143	Échantillon de titration : 926.
8 h 45 mn	143	Spectrographie de masse d'échantillons prélevés : charge 927, produit 928.
32 h 35 mn	140	Il ne passe pas d'acétylènes.
32 h 50 mn	140	2 % en volume de CO ajou- tés au courant de H ₂ .
33 h 5 mn	140	Il ne passe pas d'acétylènes. CO augmenté jusqu'à 4 % en volume de H ₂ .
33 h 55 mn	140	Échantillons de spectrogra- phie de masse : charge 929, produit 730.
34 h 55 mn	140	Il ne passe pas d'acétylènes.

La présence de CO réduit le taux d'hydrogénation
du 1,3-butadiène mais ne réduit pas l'efficacité du
catalyseur pour l'hydrogénation de l'α-acétylène.

Le cuivre métallique contenant de 0,01 à 0,1 %
en poids de Ni, de Pd, de Ru ou de Pt comme
promoteur et supporté sur de l'alumine gamma
activée est actuellement considéré comme un cata-
lyseur d'hydrogénation très sélectif pour le 1,3-
butadiène en présence de butènes. Ce procédé est
intéressant dans l'industrie du pétrole pour épurer
les courants de charge envoyés aux unités d'alky-
lation.

*Exemple 4. Hydrogénation sélective de dioléfines
et d'acétylène en présence de monooléfines. — On
utilise l'appareil et la technique décrits dans l'exem-
ple 2 pour épurer un courant d'hydrocarbures en
C₄ en vue de l'alkylation.*

Composition du catalyseur :

95,1 % en poids d'alumine gamma mixte activée,

4,9 % en poids de cuivre contenant 0,077 % de
Ni (1,07 cm³ de CO absorbé chimiquement par g
de catalyseur).

Poids du catalyseur réduit :

12,6909 g.

Débit des hydrocarbures en C₄ :

120 cm³/mn (25 °C, 1 atm.).

	Charge (921)	Produit (925)	Charge (927)	Produit (928)	Charge (929)	Produit (930)
	Vol. %	Vol. %	Vol. %	Vol. %	Vol. %	Vol. %
Hydrogène.....	1,7	0,7	1,5	0,6	1,6	0,9
CO.....	—	—	—	—	0,06	—
Propylène.....	2,1	2,0	1,9	1,8	1,7	1,8
CO ₂	0,09	0,09	0,1	0,09	0,1	0,08
1,3 butadiène.....	29,4	28,8	29,7	28,9	29,8	29,2
Butène-1.....	26,0	27,7	27,2	28,3	32,0	29,8
Butène-2.....	16,2	15,6	14,4	16,6	11,0	14,1
Isobutène.....	22,6	23,1	23,3	21,5	21,8	22,1
n-butane.....	1,5	1,5	1,4	1,5	1,2	1,4
Isobutane.....	0,40	0,41	0,37	0,38	0,57	0,54
Butadiène.....	—	—	—	—	0,06	0,16
Butadiène dimère.....	0,06	0,06	0,08	0,30	—	—
Vinyl- et éthylacétylène.....	0,148	Néant (moins de 5 parties par million)	0,148	Néant (moins de 5 parties par million)	0,148	Néant (moins de 5 parties par million)

Débit du courant de H₂ :
2 cm³/mn (25 °C, 1 atm.).

Temps	Tempé- rature	Observations
	°C	
0.....	130	—
35 mn.....	132	Chromatogramme en phase vapeur montre la présence de 1,3-butadiène.
85 mn.....	174	—
140 mn.....	173	Pas de butadiène décelé par l'absorption de l'ultra- violet.
175 mn.....	173	<i>Idem.</i>
195 mn.....	173	Échantillons de spectrogra- phie de masse.
220 mn.....	173	Pas de butadiène décelé par l'absorption de l'ultra- violet.
3 h 10 mn.....	173	—
8 h 40 mn.....	173	Vitesse volumétrique aug- mentée par l'addition de 100 cm ³ de N ₂ /mn, 25 parties par million de butadiène dans le produit.
24 h 10 mn.....	168	—
24 h 55 mn.....	168	Pas de butadiène dans le produit.
26 h.....	168	<i>Idem.</i>
27 h 20 mn.....	168	<i>Idem.</i>
27 h 50 mn.....	168	<i>Idem.</i>
31 h 50 mn.....	168	<i>Idem.</i>
32 h.....	168	Addition de 75 cm ³ de N ₂ /mn.
32 h 45 mn.....	168	25 parties par million de butadiène dans le produit.

Données analytiques

	Charge	Produit
	Vol. %	Vol. %
Hydrogène.....	1,8	0,5
Propylène.....	0,5	0,4
Vinylacétylène.....	0,1	Néant (moins de 5 parties par million, par ultra- violet).
1,3-butadiène.....	1,1	Néant (moins de 3 parties par million, ab- sorption de l'ultra- violet).
Butène-1.....	1,2	4,9
Butène-2.....	63,3	61,4
n-butane.....	31,9	32,8
Teneur en butène (sur une base exempte de H ₂).....	65,68	66,63

L'augmentation du rendement en butènes résulte de l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène et du vinyl-acétylène en butènes.

Exemple 5. Hydrogénation sélective de dioléfines et d'acétylène en présence de monooléfines. — On utilise l'appareil et la technique de l'exemple 2 avec les mêmes débits que dans l'exemple 4, en utilisant 13,0018 g d'une composition catalytique formée de 95 % en poids d'alumine gamma mixte activée et de 5 % en poids de cuivre contenant 0,1 % de Pd. Après un essai de 3 heures 35 minutes au cours duquel on fait varier les températures entre 50° et 154 °C pour observer les effets de la température, la spectrographie de masse des échantillons de charge et de produit (prélevés après réaction à 150 °C) donne les résultats suivants :

	Charge	Produit
	Vol. %	Vol. %
Hydrogène.....	1,9	0,4
Propylène.....	0,5	0,4
Vinylacétylène.....	0,09	Néant (moins de 5 parties par million, par titration).
1,3-butadiène.....	1,1	Néant (1-5 parties par mil- lion, par absorp- tion de l'ultra- violet).
Butène-1.....	3,6	6,0
Butène-2.....	60,5	60,3
n-butane.....	32,2	32,9
Teneur en butène (sur une base exempte de H ₂).....	65,34	66,57

Exemple 6. Hydrogénation sélective de l'acétylène en présence de monooléfines. — On utilise l'appareil et la technique de l'exemple 2 avec les mêmes conditions de débit que dans l'exemple 4, en utilisant comme composition catalytique 15,5794 g d'un mélange de 96 % en poids d'alumine gamma activée et de 4 % de cuivre contenant 0,066 % en poids de Ru. Après un essai de 7 heures 5 minutes pendant lequel on fait varier la température de réaction entre 114° et 154 °C. des échantillons de la charge et du produit de la réaction à 154 °C ont les caractéristiques suivantes :

	Charge	Produit
	Vol. %	Vol. %
Hydrogène.....	1,8	0,7
Propylène.....	0,2	0,2
CO ₂	0,2	0,3
Vinylacétylène.....	0,06	Néant
1,3-butadiène.....	1,1	Néant
Butène-1.....	3,5	5,6
Butène-2.....	60,8	60,6
n-butane.....	32,3	32,6
Teneur en butène (sur une base exempte de H ₂).....	65,48	66,66

On prépare le catalyseur en dissolvant 18,8283 g de Cu (CH₃COO)₂·H₂O et 0,090 g de Ru(NOCl)₃ dans NH₄OH concentré pour obtenir une solution de 50,0 cm³. On imprègne 20 g d'alumine gamma activée séchée avec 6,4 cm³ de solution de catalyseur. On sèche le support imprégné avec 6,4 cm³ de solution de catalyseur. On sèche le support imprégné à 120 °C pendant 2 heures, on le fait griller à 350 °C pendant 3 heures, et on le réduit à 290 °C avec un mélange de N₂ et de H₂.

Exemple 7. Hydrogénation sélective de méthylacétylène et de propadiène dans du propylène. — On utilise l'appareil et la technique de l'exemple 2 pour épurer un courant d'hydrocarbures en C₃ afin d'obtenir un propylène de la qualité convenant pour la polymérisation.

Les conditions sont les suivantes :

Composition du catalyseur :

95 % en poids d'alumine gamma mixte activée avec 4,9 % en poids de Cu contenant 0,077 % en poids de Ni (1,07 cm³ de CO absorbé chimiquement par g de catalyseur).

Poids de catalyseur réduit :

12,6853 g.

Débit du courant d'hydrocarbures en C₃ :

120 cm³/mn (23 °C, 1 atm.).

Débit du courant de H₂ :

Environ 2.5 cm³/mn (25 °C, 1 atm.).

Temps	Tempé- rature	Observations
	°C	
0.....	65	—
2 mn.....	70	—
10 mn.....	116	Il ne passe pas de méthyl- acétylène.
25 mn.....	118	—
1 h 30.....	117	Spectrographie de masse des échantillons prélevés.
2 h 25 mn.....	146	—
3 h 35 mn.....	170	Il ne passe pas de méthyl- acétylène.
5 h 35 mn.....	170	Idem.
7 h 35 mn.....	170	Idem.
8 h 35 mn.....	170	Idem.
10 h 35 mn.....	170	Idem.

	Charge	Produit
	Vol. %	Vol. %
Hydrogène.....	2,5	0,9
Éthylène.....	0,5	0,2
Éthane.....	4,8	5,4
Propadiène et/ou méthylacé- tylène.....	0,4 *	Néant (moins de 5 parties par million de mé- thylacétylène, par titration).
Propylène.....	89,8	89,9
Propane.....	1,6	3,1

* Par titration : 0,156 % de méthylacétylène.

On utilise un excès considérable de H₂ dans l'essai ci-dessus pour assurer l'hydrogénation du propadiène.

Dans chaque essai, on utilise un excès d'hydro-

gène, avantageusement compris entre 10 et 100 %, par rapport à la quantité nécessaire dans la réaction d'hydrogénation désirée. Par rapport aux catalyseurs au cuivre connus contenant un promoteur et supportés sur de la silice, les catalyseurs au cuivre de la présente invention, qui sont supportés sur de l'alumine, sont utiles pour des vitesses volumétriques plus de deux fois supérieures à celles que permettent les catalyseurs connus au cuivre pour les mêmes types d'hydrogénation. En outre, ils éliminent l'acétylène pour en laisser une quantité comprise entre beaucoup moins de 100 parties par million et 0 partie, à volonté, et ils rendent possible l'épuration des charges d'hydrocarbures en C₄ et en C₃ pour donner des butènes convenant pour l'alkylation et du propylène convenant pour la polymérisation, respectivement.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Un catalyseur contenant un métal activé finement dispersé sur un support minéral, ce catalyseur étant capable de favoriser l'hydrogénation sélective des acétylènes ou des acétylènes substitués en présence de dioléfinnes ou de monooléfinnes, ou de dioléfinnes en présence de monooléfinnes; ledit catalyseur présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Le métal activé est du cuivre sensiblement pur, et le support minéral est un support qui possède une surface de contact exceptionnellement grande et qui n'a aucune tendance à provoquer la polymérisation des acétylènes substitués ou des dioléfinnes;

2° Le métal activé est du cuivre d'une pureté de 99,9 à 99,999 %;

3° Le catalyseur contient une très petite quantité ne dépassant pas de préférence 0,1 % en poids de métaux tels que Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir ou Pt, sur la base du poids total du métal activé;

4° La surface de contact interne du support a une superficie de 25 à 300 m²/g;

5° Le support est de l'alumine gamma activée ou de l'alumine kappa activée;

6° Le catalyseur contient entre environ 5 et 20 % en poids du métal activé sur la base du poids total du catalyseur;

B. Un procédé de production du catalyseur visé sous A, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

7° On incorpore un sel cuivrique et un sel d'au moins un métal servant de promoteur, comme Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir ou Pt, dans un support constitué par de l'alumine gamma ou kappa activée, par exemple en immergeant le support dans une solution des sels, en convertissant les sels en leurs oxydes et en réduisant les oxydes pour les amener à la forme métallique;

8° On convertit les sels en oxydes en chauffant le support séché contenant les sels jusqu'à une température comprise entre environ 350° et 550 °C;

9° On réduit les oxydes avec de l'hydrogène, de préférence en présence d'un diluant comme de la vapeur d'eau ou de l'azote, à une température comprise entre environ 250° et 350 °C;

C. Un procédé d'hydrogénation sélective de l'acétylène et/ou des acétylènes substitués en présence de dioléfinnes ou de monooléfinnes, ou de dioléfinnes en présence de monooléfinnes, en faisant réagir ces acétylènes ou ces dioléfinnes à des températures élevées avec de l'hydrogène sur un catalyseur d'hydrogénation tel que visé sous A, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

10° Les dioléfinnes ou les monooléfinnes sont des hydrocarbures à 3 ou 4 atomes de carbone;

11° L'acétylène substitué est du vinylacétylène ou de l'éthylacétylène;

12° On effectue l'hydrogénation entre 140° et 200 °C;

13° La dioléfine est du 1,3-butadiène contenant des hydrocarbures acétyléniques ou dioléfiniques tels que le 1,2-butadiène comme impuretés;

14° La charge est essentiellement du propadiène qui contient du méthyl acétylène comme impureté;

15° On utilise une quantité d'hydrogène qui correspond sensiblement à la quantité théorique nécessaire pour hydrogéner les impuretés et en former des oléfinnes;

16° On hydrogène sélectivement un hydrocarbure poly-non saturé des types dioléfiniques et acétyléniques en présence de monooléfinnes et le procédé consiste à faire passer une charge d'hydrocarbures en C₄ et C₃ contenant ces hydrocarbures à l'état de vapeur, en même temps qu'au moins la quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour réduire l'hydrocarbure poly-non saturé désiré en oléfine, sur ledit catalyseur qui est sous forme granulaire, à une température de réaction comprise entre environ 140° et 200 °C;

17° Le procédé permet d'obtenir une charge de 1,3-butadiène et consiste à faire passer la charge vaporisée d'hydrocarbures en C₄ en même temps qu'au moins la quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour réduire les impuretés constituées par des hydrocarbures en oléfinnes mais insuffisante pour réduire sensiblement le 1,3-butadiène, sur le catalyseur granulaire, à une température comprise entre environ 140 et 200 °C;

18° Le procédé permet de produire une charge de butylène par hydrogénation sélective d'une charge d'hydrocarbures en C₄ contenant au moins une impureté telle que le 1,3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, pour réduire ces impuretés en butylènes, ce procédé consistant à faire

[1.253.947]

— 8 —

passer la charge d'hydrocarbures vaporisée, en même temps qu'au moins la quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour réduire les impuretés en butylènes, sur le catalyseur granulaire, tout en chauffant les vapeurs à une température de réaction comprise entre environ 140 et 200 °C;

19° Lorsqu'on met le procédé en œuvre pour former une charge de propylène par hydrogénation sélective d'une charge d'hydrocarbures en C_3 contenant au moins une impureté telle que le propadiène et le méthylacétylène pour réduire ces

impuretés en propylène, on fait passer la charge vaporisée d'hydrocarbures en C_3 , en même temps qu'au moins la quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour réduire les impuretés en propylène, sur le catalyseur granulaire, à une température de réaction comprise entre environ 140° et 200 °C.

Société dite : THE DOW CHEMICAL COMPANY

Par procuration :

D.-A. CASALONGA